

Abb. 3. Verlauf der β -Aktivität im alkalischen Milieu, in dem der Ionenaustausch $\text{OH}' \rightleftharpoons \text{F}'$ unterdrückt ist. Zugabe von SiF_6^{2-} -Ionen läßt als Folge des $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausches die Aktivität ansteigen. Bei Zugabe einer äquivalenten NaF -Menge verläuft der Anstieg dagegen monoton (obere Kurve).

Der durch einen $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausch zu erwartende PO_4^{3-} -Anstieg wird daher durch den Einfluß des $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ -Austausches auf die Löslichkeit völlig überdeckt.

Dagegen ist der $\text{F}' \rightleftharpoons \text{OH}'$ -Austausch im stärker alkalischen Bereich vernachlässigbar. Ein Zusatz von Na_2SiF_6 zur Apatitsuspension führt hier zum sofortigen Auftreten von monomerer Kieselsäure, homogen über die Lösung verteilt. Nach Abb. 3 steigt dadurch die Aktivität im Innenraum des Dialysators als Folge des eingetretenen $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausches am Apatit an. Daß der Effekt nicht auf eine Nebenreaktion gemäß Gleichgewicht (4), sondern nur auf den gesuchten $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$ -Austausch zurückzuführen ist, beweist der Parallelversuch mit einem dem Na_2SiF_6 -Zusatz in bezug auf F' äquivalenten NaF -Zusatz (obere Kurve von Abb. 3).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Mittel, die diese Arbeit ermöglicht haben.

Spektroskopischer Nachweis zweier OH-Gruppen bei nichtthermischer Anregung

H. MEINEL

DVL-Institut für Rakentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie,
Stuttgart

(Z. Naturforsch. 22 a, 977–979 [1967]; eingegangen am 12. Mai 1967)

Das OH-Radikal tritt als wesentlicher Bestandteil oder als Verunreinigung in den meisten Verbrennungsprozessen auf, so daß sich die Auswertung von OH-Banden dazu anbietet, wichtige Hinweise für den Reaktionsablauf zu erhalten. Trotz intensiver Untersuchungen von verschiedenen Autoren¹ ist die beobachtete Anomalie in der Besetzung von Rotationszuständen der $^2\Sigma - ^2\Pi$ -0,0-Bande bei 3064 Å nicht endgültig geklärt. Die vorliegenden Messungen wurden in dem Glimmlicht einer Hohlkathodenentladung (HKE) durchgeführt, um störende Nebeneffekte, wie sie in der Flamme beobachtet werden, infolge Selbstabsorption, Temperaturgradienten usw.², weitgehend ausschalten zu können. In einer früheren Arbeit³ wurde bereits mit Hilfe von CN- und N_2^+ -Banden in der HKE das Gleichgewicht zwischen Rotation und Translation im Hinblick auf eine Temperatureichung untersucht.

Ein typisches Beispiel für die Existenz „anomaler“ Rotationstemperaturen zeigt Abb. 1, wie man es in ähnlicher Form z. B. von Acetylen-Sauerstoff-Flammen kennt^{1,5}. Dort liegen die Temperaturen allerdings nicht so weit auseinander wie in dem Niederdruckplasma der HKE, so daß die unterschiedliche Steigung beider „Geraden“ (proportional $1/T$) nicht so ausge-

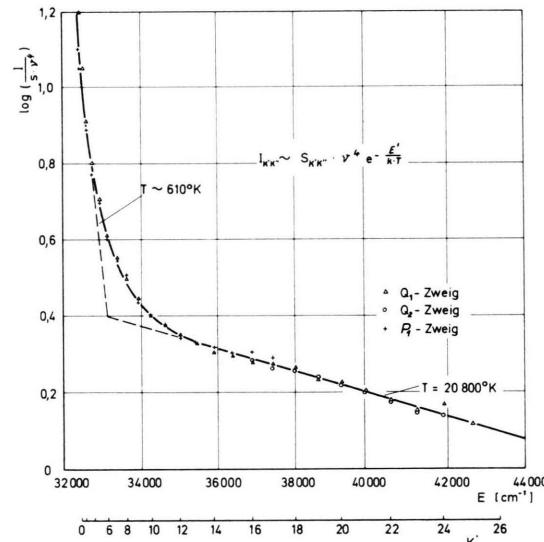


Abb. 1. Darstellung zur Bestimmung der Rotationstemperatur von OH im Glimmlicht einer Hohlkathodenentladung (0,5 Torr Wasserdampf, Entladungsstrom 10 mA). Übergangswahrscheinlichkeiten nach LEARNER⁴.

prägt ist (typische Rotationstemperaturen in Flammen 3000 bzw. 10 000 °K⁵). Die beobachtete „anomale“ Rotationsbesetzung wurde in einer großen Zahl von Arbeiten experimentell und theoretisch zu erklären versucht. So konnte PENNER² zeigen, daß die offensichtlichen Anomalien durch Störung der experimentellen Da-

¹ R. MAVRODINEANU u. H. BOITEUX, Flame Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York 1965.

² S. S. PENNER, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Publishing Comp., Inc., Reading 1959.

³ H. KREML, J. MAIERHOFER u. H. MEINEL, Z. Angew. Phys. **22**, 171 [1967].

⁴ R. C. M. LEARNER, Proc. Roy. Soc. London A **269**, 311 [1962].

⁵ A. G. GAYDON, The Spectroscopy of Flames, J. Wiley & Co., New York 1957.



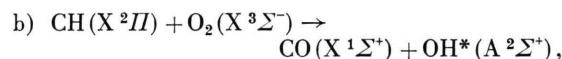
ten infolge Selbstabsorption und/oder Temperaturgradienten (in der Flamme) gedeutet werden könnten. Das statistische Modell von HORIE und KASUGA⁶ beruht auf der Dreihimpulserhaltung des Systems $H_2O - OH - H$ in einem Wechselwirkungsvolumen, wobei die hohe Intensität bei kleinen Rotationsquantenzahlen (vgl. Abb. 1) nach dieser Theorie von der Rotationsenergie herührt, die ursprünglich das Ausgangsmolekül H_2O vor der Spaltung besessen hat. Wir gehen davon aus, daß OH-Radikale auf zweifache Weise in den angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand gelangen können:

- A-Z Zustand gelangen können:

 1. durch gleichzeitige Dissoziation des H₂O-Moleküls und Anregung des OH durch Elektronenstoß

a) H₂O + e → OH*(A²Σ⁺) + H + e'.

Der entsprechende Reaktionsmechanismus bei Verbrennungsprozessen (z. B. $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ -Flamme) wäre eine Chemolumineszenz-Reaktion, nach GAYDON⁵



wo das OH-Radikal ebenfalls direkt im angeregten Zustand entstehen kann.

2. durch bloße Anregung bereits (im Grundzustand) vorhandener OH-Radikale durch Elektronenstoß (HKE)



bzw. in Verbrennungsprozessen durch rein thermische Anregung auf Grund der kinetischen Temperatur der verbrannten Gase (Gastemperatur).

Die Reaktion vom Typ 1 a) hat einen Schwellwert der Energie von 9,15 eV; der Energieüberschuß der Elektronen über diese Grenzenergie führt z. Tl. zur Anregung von Rotationen des OH-Radikals⁶ (ähnliches zeigte CARRINGTON⁷ bei Photonenanregung), d. h. man muß erwarten, daß die Rotation eines solchen Moleküls mit der Energie der Elektronen, oder allgemeiner mit der Reaktionsenergie [Fall 1 b)] die zum angeregten OH-² Σ -Zustand führt, in Beziehung steht. Bei der Reaktion 2. dagegen muß ein stoßendes Elektron lediglich anregen (inelastische Streuung), und in solchen Fällen wurde bereits früher gezeigt³, daß die Rotationstemperatur mit der translatorischen Temperatur identisch sein muß (bei thermischer Anregung ist dies selbstverständlich). Man muß nach dieser Vorstellung zwei voneinander unabhängige OH-Gruppen (mit verschiedener Vergangenheit), die eine mit einer Besetzung entsprechend der Gastemperatur, die andere in Beziehung mit der Reaktionsenergie (Elektronentemperatur in der HKE), im angeregten ² Σ -Zustand erwarten, von wo aus nun beide Molekülguppen gleichzeitig emittieren. Subtrahiert man nun (Abb. 2) von der beobachteten Gesamtintensität den Anteil der heißen Gruppe (nach Reaktion 1.) entsprechend der Temperatur bei hohen K'-Werten (Abb. 1), so bleibt eine Restintensität, die gerade die thermische Gruppe (Reaktion 2.) mit einer Besetzung entsprechend der Gastemperatur darstellt.

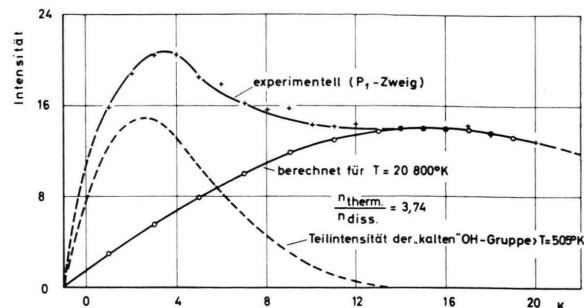


Abb. 2. Bestimmung der Teilintensität beider OH-Gruppen aus der beobachteten Gesamtintensität (im P₁-Zweig).

In Abb. 3 wird gezeigt, daß mit den so gewonnenen Intensitätswerten beide OH-Gruppen jeweils einer BOLTZMANN-Verteilung entsprechen und damit die scheinbare Anomalie in der Besetzung der Rotationszustände

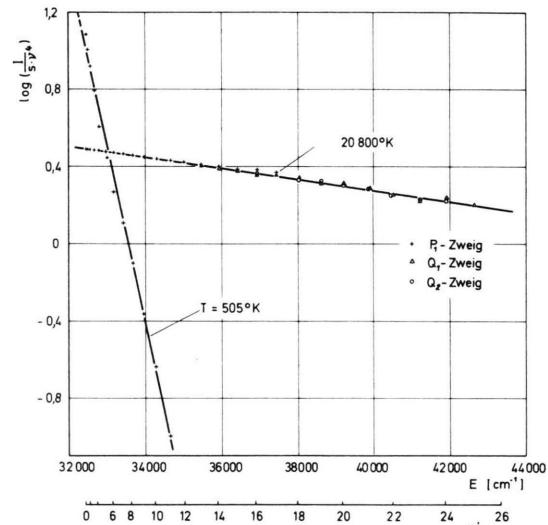


Abb. 3. Bestimmung der Rotationstemperatur beider OH-Gruppen aus den Teilintensitäten nach Abb. 2.

erklärt wird. Diagramme wie in Abb. 1 dagegen täuschen innerhalb eines Moleküls eine Besetzung bei verschiedenen Temperaturen vor; sie sollten lediglich bei hohen K' -Werten zur Temperaturbestimmung der heißen Gruppe dienen.

Das OH-Radikal ist in solchen Fällen als ein Indikator anzusehen, ob nichtthermische Anregung vorliegt, da das Auftreten der heißen OH-Gruppe auf eine nichtthermische Energiequelle schließen lässt. Am Schnittpunkt der Geraden in Abb. 3 oder der beiden Profile in Abb. 2 ist das Intensitätsverhältnis beider Gruppen gerade gleich 1; da die Intensität proportional ist zu der jeweiligen Zahl der Teilchen pro VE und der nun bekannten BOLTZMANN-Verteilungen, lässt sich daher das Verhältnis der Teilchenzahl in der thermischen und der

⁶ T. HORIE u. T. KASUGA, J. Chem. Phys. **40**, 1683 [1964].

⁷ T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **41**, 2012 [1964].

nichtthermischen OH-Gruppe bestimmen (vgl. Abb. 2: $n_{\text{therm}}/n_{\text{diss}} = 3,74$).

Damit können Reaktionsmechanismen (Häufigkeit von Reaktion 1 und 2) untersucht werden. Auch bei höherem Druck (bei $p=0,1$ Torr ist die mittlere Stoßrate pro Molekül etwa gleich der Strahlungsrate⁷⁾, wenn die heiße Gruppe im allgemeinen nicht mehr die ursprüngliche Anregungstemperatur anzeigt, da sich diese durch Stöße während der mittleren Lebensdauer bereits etwas „abgekühlt“ hat, ändert sich nichts an der Teilchenzahl dieser Gruppe, so daß die Bestimmung der relativen Zahl der OH-Radikale in den beiden Gruppen davon unberührt bleibt.

⁸ R. BLEEKRODE u. W. C. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **43**, 3680 [1965].

Man muß erwarten, daß andere beobachtete anomale Rotationstemperaturen, z. B. auch aus C₂- und CH-Banden⁸, auf dem gleichen Effekt beruhen. Nach der entsprechenden Aufteilung der gemessenen Gesamtintensität in die Teilintensitäten der beteiligten Molekülgruppen lassen die Radikale wie OH, C₂, CH, NH, CO, NO usw. einen weiten Anwendungsbereich u. a. auch in der Astrophysik zu Temperaturmessungen und zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen erwarten.

Für anregende Hinweise und Diskussionen möchte ich Herrn Dr. L. KRAUSS und Herrn Doz. Dr. H. KREML, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, sehr herzlich danken.

Elektroneneinfangquerschnitte für unabgebremste Spaltproduktionen

G. SIEGERT, H. GUNTHER und E. KONECNY

II. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 a**, 979—980 [1967]; eingegangen am 17. Mai 1967)

Mit dem am Münchener Reaktor aufgebauten Massenspektrometer für Spaltprodukte¹ lassen sich in einfacher Weise Elektroneneinfangquerschnitte für schnelle Ionen ermitteln. Die von den etwa 20-fach ionisierten Spaltungsfragmenten im Spektrometer durchlaufene Bahn hängt von deren Ionenladung ab. Als Ionenquelle dient eine ca. 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicke U²³⁵-Schicht, die dem thermischen Neutronenfluß des Forschungsreaktors Garching ausgesetzt ist. Die Spaltprodukte verlassen die dünne Uran-Schicht mit nahezu ihrer ursprünglichen Geschwindigkeit und mit einer Ionenladung, die bei gleicher Energie im Mittel um ca. 8 Elementarladungen über der in Gasen liegt². Daher überwiegt für diese hochionisierten Teilchen in Gasen der Elektroneneinfangquerschnitt den für Elektronenverlust bei weitem.

Die Spaltungsfragmente werden im Spektrometer nacheinander durch je ein elektrisches und magnetisches Sektorfeld abgelenkt. Die Einstellung dieser Ablenkfelder ist hierbei so gewählt, daß relativ sehr hoch ionisierte Teilchen auf den Detektor abgebildet werden. Erniedrigt sich die Ionenladung durch Elektroneneinfang nach der elektrischen Ablenkung, so ist der Ablenkradius im Magnetfeld größer und das Teilchen erreicht nicht mehr den Detektor. Teilchen mit höherer Ionenladung als der durch die Ablenkfelder ausgewählten treten nur mit verschwindender Häufigkeit auf, so daß durch Elektroneneinfang von etwa ursprünglich höher geladenen Teilchen nur in äußerst geringem Umfang zusätzliche Teilchen auf den Detektor treffen. Daher wird die Impulsrate durch diesen Effekt praktisch nicht verfälscht.

¹ H. EWALD, E. KONECNY, H. OPOWER u. H. RÖSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 194 [1964].

Bei der Messung ist also nur die Intensitätsabnahme als Funktion der Druckerhöhung zu verfolgen. Die gemäß den obigen Ausführungen gewählte Feldeinstellung gewährleistet, daß die Intensitätsabnahme nur auf Elektroneneinfang der untersuchten Teilchen zurückzuführen ist. Dies konnte auch während des Versuchs laufend überprüft werden. Hierzu wurde die Energie der registrierten Teilchen mit einem Halbleiterdetektor gemessen. Auf Grund der Ablenkgleichungen für das Spektrometer¹ muß der Quotient Energie durch Ionenladung einen bestimmten konstanten Wert aufweisen. Teilchen mit einer höheren Ionenladung als der zu untersuchenden, die durch Elektroneneinfang eventuell den Detektor erreichen könnten, sind an ihrer zu großen kinetischen Energie leicht zu erkennen. Teilchen mit ursprünglich zu geringer Ionenladung, die durch Verlust eines Elektrons in der Gasstrecke auch auf den Detektor treffen könnten, besitzen eine geringere kinetische Energie.

Eine genaue Untersuchung des Energiespektrums der auftretenden Teilchen bestätigte, daß die Ablenkfelder so gewählt wurden, daß Teilchen mit höherer Ionenladung als der zu untersuchenden nur in äußerst geringem Maße auftreten und daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß Teilchen mit etwas geringerer Ionenladung in Gasen noch ein weiteres Elektron abstreifen.

Die Druckmessung erfolgte an mehreren Stellen der Apparatur mit einem Ionisationsmanometer. Da die Druckanzeige hierbei abhängig von der Gasart ist, mußte der wahre Druck durch Berücksichtigung der entsprechenden Empfindlichkeit nach Unterlagen der Herstellerfirma (Balzers) ermittelt werden. Abb. 1 zeigt den Intensitätsabfall von Spaltprodukten aus der schweren Gruppe als Funktion des wahren Drucks. Die im Spektrometer herrschende Druckverteilung wurde umgerechnet auf einen mittleren Druck. Die Ordinate gibt die Zahl der nichtumgeladenen Teilchen nach Durchlaufen einer Wegstrecke von 1 Meter an. Der auch bei den Messungen mit Helium und Methan vorhandene Partialdruck der Luft wurde berücksichtigt.

² N. O. LASSEN, zitiert in N. BOHR u. J. LINDHARD, Dan. Mat. Fys. Medd. **28**, 7 [1954].